

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-264082**

(43)Date of publication of application : **26.10.1990**

(51)Int.Cl.

D06N 3/14

D06N 3/14

(21)Application number : **01-082102**

(71)Applicant : **KURARAY CO LTD**

(22)Date of filing : **31.03.1989**

(72)Inventor : **TANAKA JIRO
TANIGUCHI TOSHIRO**

(54) PRODUCTION OF SHEET MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sheet material having excellent softness and hydrolysis resistance by applying a liquid mixture consisting of a specific polyurethane elastomer, a solvent and specific weight ratios of a specific modified silicone oil and a block copolymer to a fibrous substrate and coagulating the liquid.

CONSTITUTION: A liquid mixture produced by compounding (A) a polyurethane elastomer composed of (i) a polyester diol having a numberaverage molecular weight of 500-4,000 and produced by the polycondensation reaction of 1,9-nonenediol and/or 2-methyl-1,8octanediol and a dicarboxylic acid, (d) an organic diisocyanate and (iii) a chain extender, (B) a silicone oil modified with a polyether, (C) a polyoxyethylene-polyoxypropylene block polymer and (D) a solvent of said elastomer is impregnated and/or applied to a fibrous substrate and coagulated to obtain a leather-like sheet material having improved hydrolysis resistance and flexural resistance and having a spongy structure with excellent smoothness and flexibility. The sum of B and C is 0.5-50wt.% based on A and the weight ratio of B/C is 1/20-5/1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平2-264082

⑫ Int.Cl.³

□ 06 N 3/14

識別記号

101
102

序内整理番号

7365-4F
7365-4F

⑬ 公開 平成2年(1990)10月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 シート状物の製造方法

⑮ 特願 平1-82102

⑯ 出願 平1(1989)3月31日

⑰ 発明者 田中 次郎 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑱ 発明者 谷口 俊郎 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑲ 出願人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地

⑳ 代理人 弁理士 本多 堅

明細書

1. 発明の名称

シート状物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(a) 1,9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタンジオールを主成分とするジオールとジカルボン酸との縮合重合によつて得られる数平均分子量500~4,000のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタンエラストマー、(b)ポリエーテル変性シリコーンオイル、(c)ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロシクコポリマーおよび前述ポリウレタンエラストマーの剤剤の各成分からなり、(d)成分と(e)成分の合計量が(d)成分に対して0.5~5.0質量%であり、かつ(e)成分対(d)成分の質量比が1/20~5/1であるポリウレタンエラストマー樹成核を繊維基材に含浸または/および流布し、該ポリウレタンエラストマーの非溶剤で凝固させることを特徴とするシート状物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明上の利用分野〕

本発明はシート状物の製造法に関する。

本発明により製造されるシート状物は、良好な平滑性と柔軟性およびドレープ性に優れた風合いを呈するスポンジ構造を有しており、耐加水分解性および耐屈曲性に優れる。

〔従来の技術〕

従来、繊維基材にポリウレタンエラストマーを主体とした重合体の溶液または/および塗布し凝固させて皮革用シート状物とすることとは公知である。

1,9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタンジオールとジカルボン酸との縮合重合によつて得られたポリエステルジオール(以下、これをPNOAと略記する)、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られたポリエスチル系ポリウレタンエラストマーが合成皮革・人造皮革用のコーティング剤含浸剤また

特開平2-264082(2)

は風合調節剤として使用されることが報告されている（特開昭61-185520号公報および特開昭62-22817号公報参照）。

〔発明が解決しようとする課題〕

PNOA系ポリウレタンは従来のポリエステル系ポリウレタンに比較して凝固速度が速いためか、PNOA系ポリウレタンを用いて従来法を実施した場合には、スポンジ構造の壊れた、平滑性および折れしわ形態の劣つた表面を有するシート状物しか得られていない。

また、皮革様シートを製造する場合、通常少なくとも2種類の重合体を組み合して得られた多成分複雑を基材複雑として用い、この複雑にポリウレタンエラストマーを含浸凝固させたのち、該多成分複雑の少なくとも1成分を薬剤処理または分解剤効果により除去して複雑形態を変える操作が行われるが、その際、ポリウレタンエラストマーが形成するスポンジ構造が処理剤の作用により変形することがしばしばみられる。

本発明の目的は、良好な平滑性と柔軟な風合い

を有するスポンジ構造を有する皮革様シート状物の製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、上記の目的は、(a)1,9-ノナンジオールおよび／または2-メチル-1,8-オクタンジオールを主成分とするジオールとジカルボン酸との縮合重合によって得られる数平均分子量500～4,000のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタンエラストマー、(b)ポリエーテル変性シリコーンオイル、(c)ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロソクコポリマーおよび(例)該ポリウレタンエラストマーの溶剤の各成分からなり、(b)成分と(c)成分の合計量が(a)成分に対して0.5～5.0重量%であり、かつ(b)成分対(c)成分の重量比が1/20～5/1であるポリウレタンエラストマー組成液を繊維基材に含浸または／および塗布し、該ポリウレタンエラストマーの非溶剤で凝固させることを特徴とするシート状物の製造法を提供することによって達成される。

上記のポリエステルジオールは1,9-ノナンジオールおよび／または2-メチル-1,8-オクタンジオールを主成分とするジオールとジカルボン酸とを常法に従つて縮合重合することによって製造される。原料のジオールは、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタングリオール、ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ベンタジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、キンレングリコールなどのジオールを少量含んでいてもよい。ジカルボン酸としては、例えばアジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられ、これらのうちの1種類または任意の2種類以上の組合せで使用される。ポリエステルジオールは水酸基個から求めた数平均分子量が500～4,000の範囲であるものを用いる。その数平均分子量は900～3,000の範囲であることが好ましい。

本発明で用いられるポリウレタンエラストマーは、上記のポリエステルジオール、有機ジイソ

シアネートおよび鎖伸長剤を常法に従つて所望の割合で反応させることにより製造される。有機ジイソシアネートとしては例えば4,4'-ジエニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水素トリレンジイソシアネート、水素キシリレンジイソシアネートなどの脂肪族または脂環族ジイソシアネートなどが挙げられ、また鎖伸長剤としては活性水素原子を2個有する化合物、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタングリオール、ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ベンタジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、キンレングリコールなどのジオール；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ビペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、イソホロンジアミンなどのジアミン；ヒド

特開平2-264082(3)

ラノン；アジビン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのヒドラジドなどが挙げられる。これらの有機フライシンアミートおよび延伸長剤はそれぞれ1種類または2種類以上の組合せで使用される。

ポリウレタンエラストマーとしては、そのジメチルホルムアミドの10重量%溶液の溶液粘度が3.0 dlで少なくとも1ポイズ、好みくは2~10ポイズの範囲にあるものを使用するのが望ましい。この溶液粘度が小さいものを使用する場合には、得られるシート状物のスponジ構造の強度が十分でないか、または耐屈曲性劣性が十分でない。一方、溶液粘度が高すぎるポリウレタンエラストマーは加工性が悪いばかりでなく、シート状物に均一性の良好なスponジ構造を付与することが難しくなる。また、ポリウレタンエラストマーには他のポリマーが40重量%以下の割合で混合されていてもよい。そのポリマーとしてポリエチレンエーテルグリコールをジオール成分として重合して得られたポリニテレンエーテルポリウレタンエラ

(b)成分とは重量比で1/20~5/1の範囲である。これ以上に(b)成分の割合が多い場合も、また(c)成分の割合が多い場合も平滑性の良好な多孔質シート状物は得られない。(b)成分と(c)成分とは重量比で1/10~2/1の範囲であることが望ましい。(b)成分としては例えばクリスピポンアンスターSD-7(大日本インキ化学工業製)などが挙げられ、また(b)成分としては例えばクリスピポンアンスターSD-14(大日本インキ化学工業製)などが挙げられる。(b)成分と(c)成分の合計量はポリウレタンエラストマーに対して0.5~5.0重量%である。その合計量が5.0重量%よりも少ない場合には、シート状物は良好なスponジ構造または均一性のスponジ構造の多孔質とはならない。また、合計量が5.0重量%よりも多い場合には、シート状物が有するスponジ構造における開孔が薄くなり、また腐食が很多孔質になりすぎてシート状物は機械的強度、耐摩耗性の低いものとなる。

ポリウレタンエラストマー組成を含覆または／および塗布する繊維基材は、天然繊維、再生纖

ストマーを、上記のポリウレタンエラストマーに10重量%未満で混合する場合には、非溶剤、特に水を含む凝固液中で該ポリウレタンエラストマーを凝固する際に、一を凝固を行うことができるばかりでなく、ポリウレタンエラストマーの発色性を良くし、風合いが柔軟でしつとりした触感のシート状物が得られる。

ポリウレタンエラストマーの溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられるが、ジメチルホルムアミドを使用するのが好ましい。

本発明で用いられるポリウレタンエラストマー組成液はクロキサンとポリオキシアルキレンとの共重合物であるポリエーテル醚性シリコーンオイル(以下、これを(d)成分と略称する)とポリオキシエテレン-ポリオキシプロピレンブロツクコポリマー(以下、これを(e)成分と略称する)とを特定の割合で含むことが、シート状物に安定なスponジ構造を付与するうえで必要である。(d)成分と

達または合成繊維からなる複合構造物である。合成繊維としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリウレタンウレア、ポリ塩化ビニルなどのポリマーを紡糸して得た单一成分の繊維(異形断面系、紡糸または延伸法で得た細繊維を含む)のステーブル繊維またはファイラメント繊維；上記ポリマーの物理的または化学的性質の異なる少なくとも2種のポリマーを一つのノズルより吐出紡糸して得た多成分繊維のステーブル繊維またはファイラメント繊維；または上記ポリマーの少なくとも1種と他のポリマー、例えばポリスチレン、ポリアクリレート、アクリル酸エスチルまたはメタクリル酸エスチルの共重合体、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルまたは酢酸ビニル共重合体などの防糸可能なポリマーの少なくとも1種と一つのノズルより吐出紡糸して得た多成分繊維のステーブル繊維またはファイラメント繊維から織機構造物を作り、ついで多成分繊維の1成分を除去する方法または分割・分離する方法などによつて

特開平2-264082(4)

多成分繊維を複数して得た複合繊維またはその複合束などが挙げられる。これら繊維を織織布、織立毛織織布または織合不織布として織物基材とする。

織物基材にポリウレタンエラストマー組成液を含浸または／および塗布し、次いでポリウレタンエラストマーの非溶剤により凝固する。ポリウレタンエラストマーの非溶剤として水、または前記のポリウレタンエラストマーの溶剤の水溶液が使用される。該非溶剤としてはジメチルホルムアミドの約20～40%水溶液を用いるのが好ましい。凝固温度はシート状物に形成されるスポンジ構造に影響を与える。凝固温度が高い場合には、基体がゆるやかに凝固するため繊細で均一なスポンジ構造となる。一方、凝固温度が低い場合には、表面に緻密なスキン層を形成し、内部はゆっくり凝固することから巨大な均一のスポンジ構造となる。好ましいスポンジ構造を形成させるには凝固温度を約25～75℃の範囲で選定すれば良い。凍結して得られたシート状物は水洗、乾燥することに

よりシート状物を得る。

シート状物の表面がポリウレタンエラストマーの多孔質層で被覆されている場合には、該シート状物に多孔質層表面への着色剤を含む樹脂の塗布、エンボシング、柔軟化処理などの仕上げ処理を行うことにより銀付皮革様シートを得ることができる。またシート状物が織物基材にポリウレタンエラストマーを含浸しただけのものである場合には、必要に応じてシート状物を厚さ方向に所望の厚さにスライス分割したのち、その少なくとも一面に起毛処理を施し、着色処理し、柔軟化処理して表面を織立毛させることによりスエード調皮革様シートを得るとことができる。

本発明で得られたシート状物は安定なスポンジ構造を持ち、柔軟性、ドレープ性に優れた風合いを有し、耐屈曲性、耐加水分解性に優れる。また、このシート状物から得られた銀付皮革様シート状物は折れしわ形態、エンボス型の固定性などの外観が良く、またスエード調シート状物は立毛性、風合いとも極めて良好である。これらのシート状

物は縫製加工性、裁断加工性、すき、型押性などに優れたものである。

[実施例]

以下に、本発明を実施例で具体的に説明する。なお、実施例中の部および%はことわりのない限り重量部および重量%を表す。

実施例1～3ならびに比較例1および2

1.9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタジオールとの混合物（モル比50/50）とアジビン酸とを組合収容させて得られた数平均分子量2,000のポリエステルジオール、1,4-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび1,4-ブタンジオール（モル比1:6:5、ソフトセグメント比率5.0.6%、イソシアネート基に基づく空素量4.3%）を反応させて得たポリウレタンエラストマー（密度1.0gジメチルホルムアミド溶液の30℃における溶液粘度3ボイズ）を1.3gジメチルホルムアミド溶液とし、この溶液にクリスピオンアシスターSD-7（前記の通り、(B)成分）およびクリスピオンアシスターSD-14（前

記の通り、(C)成分）の添加剤混合物（(B)成分/(C)成分（重量比）=1/2）をポリウレタンエラストマーに対して6.0%、3.5%、1.5%、3%または0.2%添加して5種類のポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

一方、6-ナイロン60部と高流動性ポリエチレン40部を溶融纺糸して得た多成分繊維（6-ナイロンが纖細繊維成分）のステーブル繊維を用いてウェブを作り、ニードルパンチ織合不織布とした。この織合不織布に上記のポリウレタンエラストマー組成液を含浸、飽和させたのち、その結合不織布をジメチルホルムアミド30%水溶液（液温40℃）に浸漬して凝固を行つた。次いで、織合不織布を熱トルエン中で処理して多成分繊維中のポリエチレン成分を溶解除去し、さらに洗净し、カナオサン系過酸化物分散液で処理して乾燥し、シート状物を得た。シート状物はその表面をアンドベーバーでバフイングし、纖細繊維立毛層を形成したスエード調シート状物とした。次いで、このシート状物を青色系金属錯塩染料を用いてワイ

特開平2-264082 (5)

ンス発色で発色し、ソーピングし、乾燥し、ブランシングしてスエード調製品に仕上げた。この製品についての品質を表1に示した。

以下余白

西游記

実施例 または 比較例	添加剤量 (対ボリ クリレタン 濃度 (1%/ml) 比	製成の 性質 立毛性	試験 結果 反応性が大きく、 溶解性で ない 柔軟性 良好	スパンジ解離 性
実施例1 比較例1	6.0%	0.41 不規則	長くてもつれる、 反応性が大きい、 溶解性で ない	同上
実施例1	3.5%	0.39 やや柔らか 良好	柔軟性 良好	僵硬で均一性 良好
実施例2 比較例2	1.5%	0.38 良好	柔軟性 良好	同上
実施例3	3.5%	0.40 やや短め、 良好	堅があり 良好	同上
比較例3	0.2%	0.42 短くて少い、 不良	硬くて伸びりあり 不良	剛強が厚く不 良

表1から明らかかなとおり、添加剤量が多い場合には、スポンジ間の隔壁が薄くなり、製品化までの過程でスポンジ構造が壊れてしまい、立毛性、風合いとも悪い製品になつた。一方、添加剤量が少ないと、該添加剤が良好なスポンジ形成性に寄与しないため、スポンジ間の隔壁が厚く、不均一なスポンジ構造となり、立毛性および風合いとも悪い製品になつた。それらに対しても、実施例で得られた製品は緻密で均一なスポンジ構造を有しており、立毛性および風合いとも良好であつた。

実施例 4-6 ならびに比較例 3 及び 4

実施例1で得られたと同じポリウレタンエラストマーの13モジメチルホルムアミド溶液に表2に示した重量比率の添加剤混合物をポリウレタンエラストマーに対して20%添加して各々のポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

三

実施例 または 比較例	ポリウレタンエラストマーに対する耐加量		(b) / (c)
	クリスピオンアシ スターSD-7 (b)成分	クリスピオンアシ スターSD-14 (c)成分	
比較例3	0.4%	19.6%	0.02
実施例4	1.9%	18.1%	0.1
実施例5	10.0%	10.0%	1.0
実施例6	13.3%	6.7%	2.0
比較例4	17.1%	2.9%	6.0

一方、熱水収縮率が少なくとも 30% の織維 2.5 デニールのポリエチレンテレアミド織維 5.0 部と密度 0.9 デニールの低収縮率ポリエチレンテレフタレート織維 5.0 部を混縫して作つたクエブをニードルパンチで結合処理し、熱水中で収縮處理および熱処理して得た織維シート（目付 2.85 タ／ガ、厚さ 1.4mm、見掛密度 0.209/g）に上記のポリウレタンエラストマー組成液を含浸し、さらにその上に実験例で得られたと同じポリウレタンエラストマーの 1.5 モルメチルホルムアミ

以下全自

特開平2-264082(6)

ド溶液に、ポリウレタンエラストマーに対して液化チタン8モル、クリスピングアシスター-S D-7(前記のとおり)7モルおよびクリスピングアシスター-S D-14(前記のとおり)14モルを添加したポリウレタンエラストマー組成液を塗布して被覆層を形成した。次いで、繊維シートをジメチルホルムアミド25モル水溶液(液温40°C)に浸漬して凍固し、蒸水洗浄し、乾燥した。得られたシート状物にポリウレタンエラストマー被覆層表面に実施例1で得られたと同じポリウレタンエラストマーを基材として調製した白色表面塗布インクをグラビヤ印刷機でプリントし、エンボシングによりシート状物を銀付調皮革様シート状物に仕上げた。この皮革様シート状物の品質を表3に示した。

以下余白

表 3

実施例	見掛け (フレクゾメ または密 度g/cm ³)	比較 例 (g/dL)	耐屈曲性		
			100万回屈 度数)	折れしわ形態	風合
比較例3	0.42	小点割れ2 点	100万回屈 度数)	埋きぼき折れ込 み伏、 不良	反復性が大き く硬め
実施例4	0.38	異常なし	100万回屈 度数)	細かめの折れしわ 良好	
実施例5	0.36	*	100万回屈 度数)	カーフ調の細く 長い折れしわ、 良好	充実感のある 柔軟性を有し、 ドレープ性 良好
実施例6	0.38	*	100万回屈 度数)	細く長い折れしわ、 良好	
比較例4	0.40	小点割れ1 点	100万回屈 度数)	埋きぼき折れ込 み伏、 不良	反復性が大き く硬め

表3から明らかなどおり、実施例で得られた皮革様シート状物は風合い、折れしわ形態、エヌボス型入り性が良く、かつドレープ性が良好であるために靴用または鞄用の基材として好適であつた。

実施例7

実施例1において、ポリウレタンエラストマーとして1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタタンジオールとの混合物(モル比30/70)とアシピン酸とを縮合重合させて得られた数平均分子量1,500のポリエステルジオール、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびエチレンクリコール(モル比1:3:2、ソフトセグメント比率6.32モル、イソシアネート基に基づく重量3.5モル)を反応させて得たポリウレタンエラストマー(密度1.0モルジメチルホルムアミド溶液の30°Cにおける溶解粘度3ポイズ)を用い、添加剤量を該ポリウレタンエラストマーに対して35モル加して調製したポリウレタンエラストマー組成液を用いる以外は実施例1と同様の操作によりスエード調製品を得た。製品は立毛性、風合いとも極めて良好なものであつた。

(発明の効果)

本発明によれば、良好な平滑性と柔軟性およびドレープ性に優れた風合いを呈し、耐屈曲性および耐加水分解性に優れた安定なスponジ構造を有

する皮革様シート状物が製造される。また製造されたシート状物は耐光候性および低温特性に優れる。このシート状物から得られた銀付皮革様シート状物は折れしわ形態、エンボス型の固定性などの外観が良く、またスエード調シート状物は立毛性、風合いとも極めて良好である。これらのシート状物は二次加工性、例えば裁断加工性、縫製加工性、すき、留神性などに優れたものである。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 特許士 本多 匠